



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 102 19 296 A 1**

⑤1 Int. Cl.7:  
**A 61 K 7/032**

②1 Aktenzeichen: 102 19 296.0  
②2 Anmeldetag: 25. 4. 2002  
④3 Offenlegungstag: 20. 11. 2003

DE 102 19 296 A 1

⑦1 Anmelder:

Coty B.V., Haarlem, NL

⑦4 Vertreter:

Anwaltskanzlei Gulde Hengelhaupt Ziebig &  
Schneider, 10117 Berlin

⑦2 Erfinder:

Golz-Berner, Karin, Monaco, MC; Walzel, Bernd, Dr.,  
Nice, FR; Zastrow, Leonhard, Prof. Dr., Monaco, MC

⑤6 Entgegenhaltungen:

GB	23 55 987 A
US	57 05 093 A
US	51 88 815 A
US	62 90 977 B1
WO	93 12 193 A1
WO	91 13 125 A2
WO	01 12 149 A1
WO	01 12 148 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Temperaturabhängiges Mascara

⑤7 Die Erfindung betrifft ein neues Augen-Mascara mit temperaturabhängigem Verhalten. Erfindungsaufgabe ist die Bereitstellung eines Mascara, das keine unerwünschten Verfärbungseffekte im Zusammenhang mit Feuchtigkeit oder Verwischen aufweist.  
Das Mascara enthält eine Basisformulierung und einen in der Basisformulierung homogen verteilten thermochromen Farbstoff, der unterhalb einer Aktivierungstemperatur im Bereich von 10 bis 35°C einen gewünschten Mascara-Farbton hat und oberhalb davon einen auf der Haut nicht sichtbaren Farbton annimmt, wobei der thermochrome Farbstoff in einer Menge von 0,01 bis 15 Gew.-% enthalten ist, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mascaras, und wobei das Mascara keine Farbpigmente enthält, die oberhalb der Aktivierungstemperatur auf der Haut sichtbar sind.

DE 102 19 296 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein neues Augen Mascara mit temperaturabhängigem Verhalten.

[0002] In der Kosmetik besteht bei Augen Make-up's bzw. Mascara seit jeher das Problem, daß bei Auftreten von Tränen oder Schweiß in diesem Bereich ein Verlaufen des Make-up's in den behandelten Hautpartien bzw. Wimpern auftritt. Es sind deshalb verschiedene "wasserfeste" Erzeugnisse entwickelt worden, z. B. filmbildende Erzeugnisse mit fluorierten Ölen wie in der EP-B-558 423 (DE 693 02 727 T2) oder mit Acrylaten in Verbindung mit Wachsen und organischen Lösungsmitteln wie in der US-A-5925337. Das Ergebnis ist jedoch auch damit nicht immer befriedigend.

[0003] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Mascara bereitzustellen, das keine unerwünschten Verfärbungseffekte im Zusammenhang mit Feuchtigkeit oder Verwischen aufweist.

[0004] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein temperaturabhängiges Mascara, das eine Basisformulierung enthält und einen in der Basisformulierung homogen verteilten thermochromen Farbstoff, der unterhalb einer Aktivierungstemperatur im Bereich von 10 bis 35°C einen gewünschten Masacara-Farbtönen hat und oberhalb davon einen auf der Haut nicht sichtbaren Farbtönen annimmt, wobei der thermochrome Farbstoff in einer Menge von 0,01 bis 15 Gew.-% enthalten ist, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mascaras, und wobei das Masacara keine Farbpigmente enthält, die oberhalb der Aktivierungstemperatur auf der Haut sichtbar sind.

[0005] Thermochrome Farbstoffe unterliegen bei Temperaturänderungen Änderungen höherer Ordnung der Kristallstruktur oder isomerisieren, wobei diese Änderungen im allgemeinen reversibel sind. Mit der Isomerisierung von organischen Verbindungen ändert sich auch das Absorptionsspektrum dieser Verbindungen und damit erscheinen sie unterschiedlich farbig oder werden farblos. In der vorliegenden Erfindung werden thermochrome Farbstoffe in einer vom Anwender gewünschten Farbtönenkomposition eingesetzt, um diesen gewünschten Farbtönen bei Temperaturen unterhalb eines Bereiches von 30–32°C zu erreichen. Der gewünschte Farbtönen kann z. B. ein grüner, schwarzer, brauner, blauer oder roter Farbtönen sein.

[0006] Die thermochromen Farbstoffe werden zusammen mit einer Basisformulierung auf die Haut, die Augenbrauen oder die Wimpern aufgetragen. Eine Temperaturänderung, wie sie z. B. durch eine starke seelische Erregung (Tränen), eine starke körperliche Anstrengung (Schweiß), eine höhere Raumtemperatur (Schweiß) auftritt, wird auch die Haut des Make-up Anwenders in dem Make-up Bereich betreffen. Die erhöhte Feuchtigkeit könnte daher zum Verlaufen des gewünschten Make-up Farbtönen führen und damit zu unerwünschten Verzeichnungen des Augen Make-up's. Die durch die Temperaturerhöhung gleichzeitig bewirkte Aktivierung des thermochromen Farbstoffes und Veränderung der Absorption, die zu einem farblosen Zustand oder einem sich nicht von der Haut des Anwenders wesentlich abhebenden Farbtönen (farblos oder hautfarben) führt, läßt die unerwünschte Verzeichnung des Augen Make-up's nicht sichtbar oder nahezu nicht sichtbar werden solange die Temperaturerhöhung andauert.

[0007] Das erfindungsgemäße Merkmal "wobei das Mascara keine Farbpigmente enthält, die oberhalb der Aktivierungstemperatur auf der Haut sichtbar sind" bedeutet, daß die Mascara-Formulierung in der Hauptanwendungsform der Erfindung keinerlei Farbpigmente enthält. In einer speziellen Anwendungsform der Erfindung können der Haut-

farbe des Anwenders angepaßt kleinere Mengen Farbpigmente, wie z. B. Eisenoxide, oder auch andere farbgebende Komponenten der Basisformulierung enthalten sein, die jedoch beim Umschlagen des thermochromen Farbstoffes nach farblos keine signifikanten Farbunterschiede zur Haut des Anwenders erkennen lassen.

[0008] In einer weiteren speziellen Anwendungsform der Erfindung kann auch der thermochrome Farbstoff bzw. das Farbstoffgemisch von dem gewünschten Mascara-Farbtönen in einen solchen Farbtönen umschlagen, der auf der spezifischen Haut des Anwenders keinen Farbunterschied zur Haut erkennen läßt, z. B. gelbliche, bräunliche oder rötliche Farbtöne annimmt.

[0009] Thermochrome Farbstoffe zur Anwendung in der vorliegenden Erfindung sind bekannt z. B. aus US-A-4028118 und DE-A-32 13 092. Sie können allein oder im Gemisch eingesetzt werden. Zusatzstoffe wie saure Phosphorsäureester-Verbindungen und Komponenten zur Steuerung der Temperatur für die Färbung/Entfärbung des thermochromen Farbstoffes können zur Erreichung eines niedrigen Temperaturbereiches zusätzlich enthalten sein. Dazu gehören aliphatische einwertige Alkohole mit 10–30 C-Atomen (z. B. Cetylalkohol), alicyclische oder aromatische Alkohole mit 5–10 C-Atomen, PEG's mit 20–20000 Molekulargewicht, Zuckeralkohole und weitere Verbindungen.

[0010] Es können auch kühlende Substanzen zugesetzt werden.

[0011] Bevorzugte Farbstoffe sind beispielsweise Leucoauramine, Lactum-Leucoverbindungen, Diarylphthalide, Indoline, Spiropyran und Fluorane, wie beispielsweise Kristallviolett-lacton, 3-Chlor-6-cyclohexylaminofluoran, Di-β-naphthospiropyran, 3-Di-ethylamino-6-methyl-7-chlorfluoran, Rhodamine B-Lactam, 3-Diethylamino-5-methyl-7-dibenzylaminofluoran, die zusammen mit Phenolhydroxylgruppen-haltigen Verbindungen wie Bisphenol A sowie höheren einwertigen aliphatischen Alkoholen (wie Laurylalkohol, Oleylalkohol usw.) und Estern höherer einwertiger Fettsäuren (wie Stearylaurat, Octylcaprylat, Myristylmyristat usw.) zu in allen Grundfarben farbmäßig und temperaturmäßig gut abgrenzbaren thermochromen Produkten formuliert werden können. Zu weiteren thermochromen Farbstoffen gehören Michler's Hydrol, Malachitgrün-lacton, 2-Methyl-3-amino-6,7-dimethylfluoran, 3-Diethylamino-7-anilinofluoran, 3,3-Bis-(1-n-butyl-2-methylindol-2-yl)-phthalid oder 3-(4-Dimethylaminophenyl)-3-(1,2-dimethylindol-3-yl)-phthalid, 3,3-Bis-(1-ethyl-2-methyl-1H-indol-3-yl)-1-(3H)-isobenzofuranon.

[0012] Eine erfindungsgemäß einsetzbare Kombination ist beispielsweise 6'-(Cyclohexylmethylamino)-3'-methyl-2'-(phenylamino)-spiro-[isobenzofuran-1(3H),9'-(9H)xanthen]-3-on mit mit einer o. g. Phosphorsäureverbindung wie Stearylphosphat und einem Laurylalkohol/Myristylalkohol-Gemisch, wobei der Umschlag von schwarz nach farblos erfolgt, oder 2'[(4-n-Butylphenyl)-amino]-3'-methyl-6'(diethylamino)-spiro-[isobenzofuran-1(3H),9'-(9H)xanthen]-3-on mit Stearylphosphat und Laurylalkohol/Myristylalkohol, das von grün-schwarz nach farblos umschlägt.

[0013] Anwendungsbeispiele thermochromer Farbstoffe aus anderen Bereichen der Technik sind bekannt, so z. B. aus der US-A-4391662 in Form eines Verfahrens, bei dem für eine Klebverbindung ein Temperaturwechsel nach Einbindung von Feuchtigkeit mittels eines thermochromen Farbstoffes sichtbar gemacht wird. Weiterhin ist z. B. eine Backform bekannt, die ein thermochromes Material enthält und durch Farbänderung einer Markierung auf der Form den Temperaturpunkt signalisiert, bei dem die Form mit bloßen Händen angefaßt werden kann.

[0014] Es ist vorteilhaft im Rahmen der vorliegenden Er-

findung, wenn der thermochrome Farbstoff in Mikrokapseln mit Kapselgrößen von 0,1 bis 100 µm vorliegt. Die Herstellung von derartigen Mikrokapseln, die aus hautverträglichen Polymeren oder Copolymeren bestehen, ist bekannt. Als Kapselmateriale werden üblicherweise Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polyisobutyl, Acrylharze, Vinylacetatharze, Siliconharze, Polyharnstoffharze etc. verwendet.

[0015] Der Anteil des thermochromen Farbstoffes oder eines entsprechenden Farbstoffgemisches als verkapselter Farbstoff liegt vorteilhaft im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mascara.

[0016] Die Basisformulierung, die den thermochromen Farbstoff aufnimmt, kann eine O/W-Emulsion, eine W/O-Emulsion oder ein Gel sein.

[0017] Die Basisformulierung besteht aus einem Gel oder einer Fettphase, bestehend aus einem Öl, Ester oder Wachs oder Gemisch davon und einem Emulgator oder Emulgatorgemisch. Die Basisformulierung kann weiterhin zusätzlich Stoffe wie Antioxidationsmittel, UV-Filter, Alkohole, Polyole, Erweichungsmittel (emollients), Konservierungsmittel, Parfüm, Wasser, Elektrolyte, oberflächenaktive Mittel, Phospholipide, Vitamine, pflanzliche und andere hautverträgliche kosmetische Wirkstoffe und Gelbildner enthalten.

[0018] Geeignete Emulgatoren für O/W-Emulsionen sind beispielsweise Anlagerungsprodukte von 2–30 Mol Ethylenoxid an lineare C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkohole, an C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren und an C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylphenole; C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1–30 Mol Ethylenoxid an Glycerin.

[0019] Geeignete Emulgatoren für W/O-Emulsionen sind beispielsweise Anlagerungsprodukte von 2–15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl; Ester von C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit), Polyglucoside (z. B. Cellulose); Polyalkylenglycole; Wollwachsalkohole; Copolymere von Polysiloxan-Polyalkylpolyether.

[0020] UV-Filter sind beispielsweise öllöslichen UVB-Filter wie 4-Aminobenzoessäure-Derivate wie der 4-(Dimethylamino)-benzoessäure-(2-ethylhexyl)ester; Ester der Zimtsäure wie der 4-Methoxyzimtsäure-(2-ethylhexyl)ester, Benzophenon-Derivate wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon; 3-Benzylidencampher-Derivate wie 3-Benzylidencampher. Wasserlösliche UVB-Filter sind z. B. Sulfonsäurederivate von Benzophenon oder von 3-Benzylidencampher oder Salze wie das Na- oder K-Salz der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure.

[0021] Polyole sind ebenfalls mögliche Bestandteile des erfindungsgemäßen Mascara. Dazu gehören z. B. Propylenglycol, Dipropylenglycol, Ethylenglycol, Isopropylenglycol, Glycerin, Sorbitol und Gemische davon. Auch einwertige Alkohole können eingesetzt werden.

[0022] Erweichungsmittel (emollients) sind z. B. Stearylalkohol, Glycerylmonoricinoleat, Glycerylmonostearat, Propan-1,2-diol, Butan-1,3-diol, Cetylalkohol, Isopropylisostearat, Stearinsäure, Isobutylpalmitat, Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Oleylalkohol, Isopropyllaurat, Decyloleat, Octadecan-2-ol, Isocetylalkohol, Cetylpalmitat, Siliconöle wie Dimethylpolysiloxan, Polyethylenglycol, Lanolin, Kakaobutter, pflanzliche Öle wie Maisöl, Baumwollsaamenöl, Olivenöl, mineralische Öle, Butylmyristat, Palmitinsäure usw.

[0023] Geeignete Elektrolyte in Rahmen der Erfindung sind Salze mit den folgenden Anionen: Chloride, anorganische Oxo-Element-Anionen, wie Borate, Aluminate, Sulfate Phosphate, Carbonate. Zu den auf organischen Anionen basierenden Elektrolyten gehören Citrate, Tartrate, Lactate, Propionate, Acetate und Benzoate sowie EDTA und deren

Salze.

[0024] Als Phospholipide können z. B. eingesetzt werden Phosphatidylcholin, Phosphatidylethanolamin, Phosphatidylinositol, Phosphatidylserin, Phosphatidsäure und Lysolecithine sowie Gemische davon. Bekannte Produkte sind beispielsweise Phoslipon® oder NAT®.

[0025] Vitamine wie Vitamin C und Derivate davon, z. B. Ascorbinsäureacetate, -phosphat und -palmitat oder Vitamin A und Derivate davon können eingesetzt werden; sowie Folsäure, Vitamin E und Derivate davon, wie Tocopherylacetat, Carotenoide und Carotenate wie α-Caroten, β-Caroten.

[0026] Pflanzliche und andere hautverträgliche kosmetische Wirkstoffe, die ebenfalls in der Basisformulierung enthalten sein können, sind Extrakte von maritimen Pflanzen, von Ananas, mexikanischer Hautbaumrinde, Kamille, Calendula, Cherry-Kirsche sowie Aufschlußprodukte von Hefen oder pflanzlichen Stoffen, hergestellt durch ein schonendes Ultraschall-Aufschlußverfahren gemäß WO 94/13783.

[0027] Zu geeigneten Gelbildnern gehören Carbomer, Xanthangummi, Carrageenan, Akaziengummi, Guar gummi, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, quaternisierte Cellulose, quaternisierter Guar, bestimmte Polyacrylate, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Montmorillonit.

[0028] Für den Fachmann war es besonders überraschend, daß thermochrome Farbstoffe die Funktion üblicher kosmetischer Pigmente übernehmen können und eine gleichwertige Pigmentierung hervorrufen können und auch daß diese Farbstoffe gegebenenfalls auf Untergünden wie Haaren (Wimpern) haften.

[0029] Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden. Alle Angaben erfolgen in Gewichtsprozent, sofern nichts anderes angegeben ist.

#### Beispiel 1

#### Ölbeständiges Mascara

Phase A	
Wasser	q. s. ad 100
Carbomer	0,3
Glycerin	4,0
Propylenglycol	2,0
Thermochromic MC	2,0
Powder Black*	
Phase B	
Ethylhexyl Palmitate	4,5
Jjoba-Öl	2,0
Silicone	1,0
Phase C	
Konservierungsmittel	0,2
Panthenol	0,5
Parfümöl	0,01
Phase D	
Triethanolamin	0,25

\* New Prismatic Enterprise Co., Ltd., Taiwan

[0030] Die Phasen A und B wurden separat hergestellt und bei 75°C homogenisiert. Bei dieser Temperatur wurden beide Phasen vermischt und mit etwa 3000 U/min für 10 Minuten unter Vakuum homogenisiert. Nach dem Abkühlen auf 40°C wurde die Phase C unter Rühren zugesetzt, anschließend die Phase D bei Raumtemperatur zur Neutralisation. Schließlich wurde das Gemisch für 20 Minuten bei ca. 3000 U/min homogenisiert.

## Beispiel 2

## Wasserbeständiges Mascara

Phase A		5
Wasser	q. s. ad 100	
Carbomer	0,4	
Glycerin	2,0	
Thermochromic MC	7,7	
Powder Blue*		10
Phase B		
Stearine	4,0	
Silicone	2,0	
Phase C		
Shellac	2,0	15
Phase D		
Konservierungsmittel	0,3	
Panthenol	1,0	
Parfümöl	0,05	
Phase E		20
Triethanolamin	0,35	

\*New Prismatic Enterpri-  
se Co., Ltd., Taiwan

25

[0031] Es wurde wie im Beispiel 1 gearbeitet, mit Aus-  
nahme dessen, daß die Phase C dem Gemisch der Phasen A  
und B bei etwa 50°C zugesetzt wurde.

30

## Patentansprüche

1. Temperaturabhängiges Mascara, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine Basisformulierung enthält und einen in der Basisformulierung homogen verteilten thermochromen Farbstoff, der unterhalb einer Aktivierungstemperatur im Bereich von 10 bis 35°C einen gewünschten Mascara-Farbtönen hat und oberhalb davon einen auf der Haut nicht sichtbaren Farbtönen annimmt, wobei der thermochrome Farbstoff in einer Menge von 0,01 bis 15 Gew.-% enthalten ist, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mascara, und wobei das Mascara keine Farbpigmente enthält, die oberhalb der Aktivierungstemperatur auf der Haut sichtbar sind. 35
2. Mascara nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der thermochrome Farbstoff in Mikrokapseln vorliegt mit Kapselgrößen von 0,1 bis 100 µm. 45
3. Mascara nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln ein Gemisch mehrerer thermochromer Farbstoffe enthalten. 50
4. Mascara nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln den/die thermochromen Farbstoff(e) zusammen mit sauren Phosphorsäureester-Verbindungen enthalten.
5. Mascara nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln zusätzlich eine Komponente zur Steuerung der Temperatur für die Färbung/Entfärbung des thermochromen Farbstoffes enthalten. 55
6. Mascara nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Gemisch mehrerer thermochromer Farbstoffe jeder einzelne Farbstoff eine Aktivierungstemperatur im Bereich von +10 bis +37°C hat. 60
7. Mascara nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der gewünschte Mascara-Farbtönen ausgewählt ist unter blauen, grünen, braunen, roten und schwarzen Farbtönen.
8. Mascara nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der/die thermochrome(n) Farbstoff(e) oberhalb der

Aktivierungstemperatur des Bereiches von 30–32°C nach farblos umschlagen.

9. Verwendung eines thermochromen Farbstoffes zusammen mit einer kosmetischen Basisformulierung in einem Mascara, wobei der Farbstoff unterhalb einer Aktivierungstemperatur im Bereich von +1 bis +35°C einen für die Wimpern oder Augenbrauen gewünschten Mascara-Farbtönen hat und oberhalb der Aktivierungstemperatur einen auf der Haut nicht sichtbaren Farbtönen annimmt, wobei der Farbstoff in einer Menge von 0,01 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mascara und ohne weitere Farbpigmente in dem Mascara enthalten ist.